

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-326416

(43)公開日 平成6年(1994)11月25日

(51)Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 01 S 3/18

H 01 L 33/00

C 7376-4M

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平6-43581

(22)出願日 平成6年(1994)3月15日

(31)優先権主張番号 特願平5-80160

(32)優先日 平5(1993)3月15日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 波多野 吾紅

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 大場 康夫

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

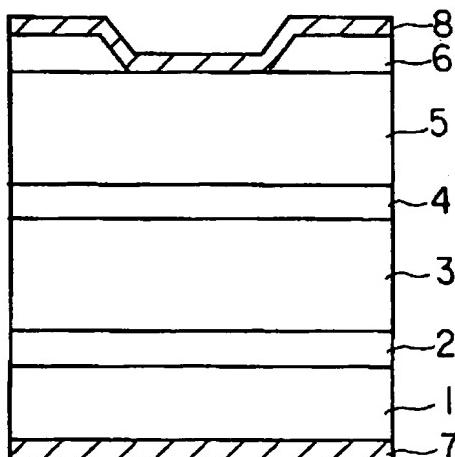
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 化合物半導体素子

(57)【要約】

【目的】 高品質の $Ga_xAl_{1-x}In_{1-y}N$ を成長することにより、高性能の化合物半導体素子を提供することを目的とする。

【構成】 半導体レーザや発光ダイオード等のpn接合を有する化合物半導体発光素子において、立方晶SiC基板の(111)面上に $Ga_xAl_{1-x}In_{1-y}N$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)層を、基板と対向する結晶面がNとなるように成長させる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 立方晶SiC基板と、この立方晶SiC基板の(111)面上に形成された $Ga_x Al_y In_{1-x-y}$, N ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)層とを具備することを特徴とする化合物半導体素子。

【請求項2】 前記 $Ga_x Al_y In_{1-x-y}$, N層の導電型はp型であり、この $Ga_x Al_y In_{1-x-y}$, N層の上に、n型 $Ga_x Al_y In_{1-x-y}$, N層が形成されている請求項1に記載の化合物半導体素子。

【請求項3】 前記 $Ga_x Al_y In_{1-x-y}$, N層の導電型はp型であり、この $Al_x Ga_{1-x-y} In_y$, N層の上に、 $Ga_x Al_y In_{1-x-y}$, N層及びn型 $Ga_x Al_y In_{1-x-y}$, N層が順次形成されている請求項1に記載の化合物半導体素子。

【請求項4】 基板と、この基板上に形成された $Ga_x Al_y In_{1-x-y}$, N ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)層とを具備し、前記 $Ga_x Al_y In_{1-x-y}$, N層の基板と対向する結晶面がN面であることを特徴とする、pn接合を有する化合物半導体素子。

【請求項5】 前記基板はSiCからなる請求項4に記載の化合物半導体素子。

【請求項6】 前記基板の、前記 $Ga_x Al_y In_{1-x-y}$, N層が形成される面はSi面である請求項5に記載の化合物半導体素子。

【請求項7】 前記基板は、サファイアからなり、基板上に単結晶の $Ga_x Al_y In_{1-x-y}$, Nからなるバッファ層が形成されたことを特徴とする請求項4に記載の化合物半導体素子。

【請求項8】 p型導電性基板と、このp型導電性基板上に形成されたp型 $Ga_x Al_y In_{1-x-y}$, N ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)層と、このp型 $Ga_x Al_y In_{1-x-y}$, N ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)層上に形成されたn型 $Ga_x Al_y In_{1-x-y}$, N ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)層とを具備することを特徴とする化合物半導体素子。

【請求項9】 前記p型導電性基板はp型SiCからなる請求項8に記載の化合物半導体素子。

【請求項10】 前記p型導電性基板の前記p型 $Ga_x Al_y In_{1-x-y}$, N層とは反対側の面上及びn型 $Ga_x Al_y In_{1-x-y}$, N層上に一対の電極が形成されている請求項8に記載の化合物半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、化合物半導体素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 窒素を含むIII-V族化合物半導体であるGaNは、バンドギャップが3.4eVと大きく、また直接遷移型であるため、短波長発光素子用材料として期待されている。しかし、結晶構造がウルツ鉱型であ

り、しかもイオン性が大きいため以下に示す通り格子欠陥が生じやすいうえに、低抵抗のp型結晶が得られにくく、特にアクセプタ不純物としてMgを用いてp型層をエピタキシャル成長させたときは、エピ層中に水素が拡散してアクセプタの活性化率を極端に下げてしまい、低抵抗化が困難である。

【0003】 即ち、以前より、例えばGaNを発光層、GaNをクラッド層とするダブルヘテロ型レーザ構造が試作されているが、この場合、光を発光層に閉じ込めるために必要なクラッド層の厚みは波長に依存し、GaNは発光波長が短いので、クラッド層の厚みは薄くて良いと考えられており、通常0.2μm程度の薄いクラッド層で素子が作成されている。

【0004】 ところが、クラッド層は発光層にキャリアを閉じ込めるという役割も果たしており、本発明者らの研究によれば、例えば、GaNとGaNなどの窒化物からなるヘテロ接合の場合、ヘテロ界面での障壁高さが低いため、発光層に電子と正孔を効率良く閉じ込めるには、これまで用いられてきたクラッド層厚では不十分であることが判明した。しかし、GaNはこれと格子整合する基板がなく、厚膜を成長したときには、格子定数差と熱膨張係数差に起因する歪みが蓄積され、このために増大する格子欠陥のため、厚い層を成長することは困難であると考えられる。

【0005】 具体的に、GaNは、便宜上、格子不整合が15%程度と大きいサファイア基板上に成長することが多いが、サファイアとGaNは結晶型が違ううえ、熱膨張係数の違いも大きい。このため、基板とGaNの格子不整合による界面の歪が格子欠陥を誘発する。そこで、従来、格子不整合の影響を低減するために様々な方法が試みられてきた。

【0006】 例えば、結晶成長法として気相エピタキシャル成長法(VPE法)が用いられる場合には、100μm程度の厚膜成長をさせることで基板との界面の歪を緩和することが試みられたが、ひび割れを生ずる等、良質な結晶を成長させることはできなかった。また、有機金属気相成長法(MOCVD法)により、基板上に低温成長によるアモルファス層を挿入することが試みられたが、成長したGaNのX線回折幅は広く、依然として高密度の欠陥が存在している。MOCVD成長においても厚膜成長が試みられたがむしろ欠陥が増大してしまい、3μm以上の厚膜を成長することは不可能であった。

【0007】 一方、p型結晶の抵抗の問題に対しては、最近、GaNに電子ビームを照射したり、不活性雰囲気中で加熱することにより、抵抗を大幅に低下できることが報告されている。しかし、この方法では良好な特性の素子を得ることは困難である。即ち、電子ビームを照射する方法では、十分な深さまで電子を侵入させるには高エネルギーの電子を照射する必要があり、結晶欠陥を誘発しやすい。また、熱処理の場合には、エピ層に取り込ま

れた水素を除去して十分な低抵抗化を実現するには800°C以上の加熱が必要であるが、この温度ではエビ層中にN原子の離脱による空孔が生じてしまい、格子欠陥を招いてしまう。

【0008】更に、低抵抗のp型層が得られても、電極とのコンタクト抵抗やシリーズ抵抗は改善されず、素子性能の向上のためには、これらの抵抗を低減させることも必要となる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】このように、GaNは、発光素子用材料としての期待が大きいものの、素子の作成に当たって、GaN系化合物層を厚く成長させると、高密度の格子欠陥を生じるため、クラッド層の厚みに限界があること、また、p型層等の低抵抗化が困難であること、等の問題があった。

【0010】本発明の目的は、高品質のGaxAl_{1-x}In_{1-y}Nを成長することにより、高性能の化合物半導体素子を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明（請求項1）は、立方晶SiC基板と、この立方晶SiC基板の(111)面上に形成されたGaxAl_{1-x}In_{1-y}N (0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1)層とを具備することを特徴とする化合物半導体素子を提供する。

【0012】また、本発明（請求項4）は、基板と、この基板上に形成されたGaxAl_{1-x}In_{1-y}N (0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1)層とを具備し、前記GaxAl_{1-x}In_{1-y}N層の基板と対向する結晶面がN面であることを特徴とする、pn接合を有する化合物半導体素子を提供する。

【0013】更に、本発明（請求項8）は、p型導電性基板と、このp型導電性基板上に形成されたp型GaxAl_{1-x}In_{1-y}N (0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1)層と、このp型GaxAl_{1-x}In_{1-y}N (0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1)層上に形成されたn型GaxAl_{1-x}In_{1-y}N (0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1)層とを具備することを特徴とする化合物半導体素子を提供する。

【0014】

【作用】一般に、成長層中に欠陥が導入される過程は、2通りに分けられる。1つは成長中に基板と成長層との格子定数差に起因する歪により導入されるものであり、他の1つは、成長終了後に成長温度から室温まで冷却するときに基板と成長層の熱膨張差に起因する歪により導入されるのである。これまででは、成長層中の欠陥は、前者の基板との格子歪が主な原因と考えられてきたため、成長すべき適切な基板が見出されていないGaN-AlInN系材料では、低転位の成長層を得ることは極めて困難であると考えられてきた。

【0015】しかし、本発明者らの研究によれば、GaNの成長温度が1000°C以上と高いため、成長温度で

は転位のほとんどがアニールにより解消されており、観察される転位の大部分は基板との大きな熱膨張率の差による冷却時の歪みの蓄積に起因することが明らかになった。この結果は、成長面が転位の運動をしやすいと考えられる(0001)面(C面)である場合には特に顕著である。従って、GaN系化合物の場合には、欠陥低減のためにには格子定数よりもむしろ熱膨張差が近い基板を用いることが重要であることが分かった。

【0016】6H-SiCは結晶構造がGaNと同じ六方晶であり、格子定数も近いことから6H-SiC基板上にGaN層を成長させることが試みられている。しかし、6H-SiC上に成長したGaN層の欠陥は、それほど減少しなかった。これは、6H-SiCとGaNの熱膨張差が大きいためと考えられる。ところが、同じSiCでも立方晶である3C-SiCの(111)面に平行な方向における熱膨張とGaNのa軸に平行な方向における熱膨張とは非常に近い。

【0017】図1にGaNと3C-SiCの温度(T)に対する格子定数の変化(da)を示す。成長温度から、転位の運動がほぼ無視できる100°C付近までの領域では、エビ層であるGaN層と3C-SiC基板との熱膨張差による歪は0.001%以下であり、3C-SiCを基板として用いることにより、エビ層欠陥密度の飛躍的な減少が期待できることがわかる。

【0018】また、3C-SiCは、立方晶であり、格子定数も0.436nmと大きいが、(111)面では格子間の距離は0.308nmであり、GaNの格子定数である0.318nmと近い。そこで3C-SiCの(111)面にGaNを成長させることにより、低転位で高品質のGaNを成長することが可能となる。

【0019】更に、基板とエビ層との熱膨張差による歪が大幅に減少したことにより、3μm以上の厚膜成長が可能となり、厚膜成長を行うことで格子定数の違いにより生じた歪が緩和され、より低転位で高品質の層の成長が可能となる。更に、このエビ層を用いた高性能の半導体素子を得ることが出来る。

【0020】また、特に、このようなエビ層を用いてダブルヘテロ接合型の発光素子を作成する場合、上述のように、クラッド層は発光層にキャリアを閉じこめる役目もはたしており、窒化物系ではヘテロ界面での障壁高さが低いため、発光層に電子と正孔を更に効率よく閉じこめるためには少なくとも1μmの膜厚が必要である。これに対し、3C-SiC基板の(111)面上にGaNからなる素子を作成することにより、キャリアの閉じこめに十分なクラッド層厚を実現することが可能である。GaNとAl_xIn_{1-x}Nとの混晶も、GaNと同様の窒化物系の材料であり、熱膨張係数はほとんど変わらないので、同様に厚い膜厚の高品質の層の成長が可能である。

【0021】また、本発明で用いられるGaN、Al_xIn_{1-x}N等のIII-V族化合物は、ウルツ型の結晶構

造を有し、通常、結晶成長面となる(1000)面にもIII族元素が性質を支配するA面とV族元素が性質を支配するB面の2種類の面方位がある。本発明者らの研究によれば、GaAlInNは、成長方向に対して基板側の面にA面がくるように成長を行なうと、三次元成長(成長速度が成長面上で異なるため、柱状の凸部が発生する現象)し易いが、この反対に成長方向に対して基板側の面にB面がくるように成長を行なうと、二次元成長(成長面が均一になる現象)し、欠陥が減少することを見出だした。従って、このような良好なGaAlInNエピタキシャル層を特にpn接合を有する化合物半導体素子に用いることにより、素子の高性能化を図ることが可能である。

【0022】ここで上述のような3C-SiCを基板に用いた場合、図2(a), (b)に示すように、SiCはSi面とC面との区別が出来るが、GaNは、GaがSiに対応し、NがCに対応する。従って、SiC基板のSi面にB面のN原子が対向し、成長面がA面となるようにGaAlInNを成長させることができ。このため、具体的には、例えば表面にSi面がでているSiC基板上に周知の気相成長法でエピタキシャル層を成長させることにより、基板側の面にB面がくるように極性を制御することが出来る。

【0023】更に、サファイア基板上にGaNを有機金属気相成長法により成長させる場合は、窒素原料として通常アンモニアを使用するが、成長温度である1000°C付近の高温下では、サファイア基板表面にAlN層が形成されてサファイア基板表面がB面となるため、GaNの成長面はB面になる。ところが、このように分解率が低く、供給されるN原子が不足するアンモニアを使用するときは、成長面がB面で、N原子が表面にでる状態は安定ではなく、成長面がA面でIII族元素が表面にでる状態が安定である。従って、サファイア基板上にGaNを直接成長させた場合、高品質の結晶を成長させることは困難であり、欠陥の導入を抑えて高品質の結晶を成長させ、良好なpn接合を得るために、結晶の極性を制御して成長面をA面とすることが重要である。

【0024】ここで、サファイア等の非極性基板上にGaN等のIII-V族化合物を成長させる場合の結晶の極性は、最初に基板表面に吸着する元素がIII族元素であるか、V族元素であるかにより決定される。V族元素が最初に吸着したときにはA面が成長面となって、III族元素が最初に吸着したときにはB面が成長面となる。従って、上述のように、成長面をA面とするには、III族元素の種類によらず、V型元素であるN原子を最初に吸着させればよい。このため、サファイア基板を用いる場合は、V族元素の窒素供給源として働くアンモニア分子もしくはその分解物を有效地に表面に止まらせるために、基板温度を700°C以下、好ましくは600°C以下に設定して、バッファー層を形成することが好ましい。

【0025】本発明において、上述の極性制御のためのバッファー層は単結晶がよい。何となれば、従来用いられてきた多結晶質やアモルファスでは、基板の結晶方位の情報が失われないようにするために、膜厚を厳密に制御する必要があるうえ、結晶の極性を制御することは出来ないので対し、単結晶バッファー層を用いる方法では、このような制約はないからである。更に、Inを含むInN、GaInN、AlInN、GaAlInN等を用いた場合、600°C以下の低温でも高品質の単結晶の成長が可能であり、特に効果的である。ここで、図3(a), (b)は、サファイア基板上に結晶成長した面方位の異なるGaN層をそれぞれ示す模式図である。図示される通り、基板上に直接GaNを成長させると、成長面がB面となり、一方、バッファー層を介してGaNを成長させると、成長面はA面となり、基板側にB面のN原子が対向することがわかる。

【0026】上述のように本発明では、極性を制御し、 G_a, A_1, I_{n-x-y}, N のエピ層を成長方向に対してA面が成長面となるように選択的に成長させることによって、転位や歪みが飛躍的に減少し、低欠陥の G_a, A_{1-x-y}, I_n, N 結晶の成長が可能となり、これを用いたpn接合を有する化合物半導体素子の高性能化を図ることが可能となる。

【0027】なお、ここでこのようなpn接合を有する化合物半導体素子とは、ダブルヘテロ型の接合を有するものであってもよいことはいうまでもない。また、本発明において、成長する結晶の極性は、RBS(ラザフォード・バックスキャッタリング)により判定することが可能である。

【0028】更に、本発明のような化合物半導体素子では、まず上述のように、低抵抗のp型層を得るために、p型ドーパントの活性化率をあげなければならず、活性化率をあげるためには、結晶中への水素の取り込まれを減らすことが重要であることが知られている。すなわち、MOCVD成長したGaNをSIMS分析したところ、多重の水素が混入しており、その水素がp型ドーパントの活性化率を低下させているものと考えられる。

【0029】ここで、結晶中に取り込まれる不純物は、通常は成長中に原料中から取り込まれることが多い。ところが、GaN中の水素は、成長中に結晶に取り込まれるのではなく、成長後の冷却過程においておもに表面からの拡散により取り込まれることが本発明者らの研究で明らかになった。従って、冷却過程でp型層に水素が取り込まれる量が減少すれば、p型ドーパントの活性化率が上がり、低抵抗のp型層の作成が可能となる。

【0030】冷却過程でp型層が水素にさらされないようにする方法としては幾つか考えられる。例えば、一般的に水素の拡散速度はn型層中では遅いことが知られているので、成長の最終段階でn型層をキャップ層として

50 成長させて、冷却過程でp型層が水素にさらされないよ

うにすることにより、 p 型層への水素の取り込まれを抑制することが可能になる。これまでGaN系材料を用いた素子では、一般には最初に n 型層、続いて p 型層が形成されており、成長の最終段階で n 型層をキャップ層として成長させることは、実働する素子では行われていない。

【0031】なお、通常、GaNの p 型層を得るためにMgを添加するが、従来Mgが低濃度の領域では濃度及び濃度プロファイルの制御が著しく困難であるため、 $p-n$ 接合の形成には固溶限界に近い濃度まで添加しなければならなかった。しかるに、このような高濃度のMgは、急速な拡散を起こすため、急峻な濃度プロファイルは得られるが、結晶品質が著しく劣化してしまい、この上に高品質の n 型層は成長出来なかつた。

【0032】ところが、本発明者らの研究によれば、Mgは添加の方法により制御性よく添加することが可能であることがわかり、過剰の添加が必要なければ、結晶表面に析出して表面を荒らすこともなくなるので、その上に高品質層な n 型層を成長させることも可能となる。更に、 p 型層の上に n 型層を成長させることが可能になれば、上述のように、 p 型層への水素の取り込まれが減少し、 p 型ドーパントの活性化率が上るので、本発明においては、低抵抗の p 型層の上に高品質の n 型層を具備する素子構造を実現出来る。

【0033】具体的には、 p 型層を成長させる前にバッファ層にもMgを予め添加してからMgをドープした p 型GaN_{AlInN}層を成長させ、その後、Siをドープした n 型GaN_{AlInN}層を成長させる。これにより、冷却過程で p 型層が水素にさらされないため、低抵抗の p 型GaN_{AlInN}層の成長が可能となる。

【0034】また、予め微量のMg原料を供給しておくことにより、低濃度領域においても良好な制御性と急峻な濃度変化を両立出来る。従って、Mg濃度を結晶欠陥の発生を抑制出来る最大濃度の1/2以下に制御可能となるので、信頼性を損なうことなく、素子の高性能化を図ることが可能である。更に、基板が n 型の場合でも、最終層に n 型層を成長させ、冷却後に n 型層を除去することにより、低抵抗の p 型層で $p-n$ 接合を形成することが可能である。

【0035】以上説明した以外にも、低抵抗の p 型層形成の手法としては、成長終了後の冷却過程の工夫が考えられる。成長層の品質を低下させる窒素原子の脱離は、900°C以下の温度では少なく、700°C以下ではほぼ無視出来る。一方、 p 型層の抵抗を上昇させる水素原子の侵入は、800°C以下から始まり、700°C以下では顕著となる。従って、成長温度から、900~700°C程度の温度までアンモニア等の窒素含有雰囲気中で冷却し、それ以下の温度では不活性ガス中で冷却することにより、有害な窒素の離脱と水素の侵入とを同時に防止することが可能である。

【0036】この方法は、後処理により水素を離脱させる方法と異なり、成長結晶を高温時に不活性ガスにさらす時間に制限がないため、短時間で急冷することが出来、結晶品質の劣化を防止することが可能である。

【0037】以上のように、成長終了後の冷却過程を、水素を含まない雰囲気中で行うことにより、この冷却過程における窒素の離脱と水素の侵入を同時に防ぐことが出来、低抵抗で高品質の p 型GaN_{AlInN}層の成長が可能となり、このことは、高輝度の短波長発光素子の実現につながる。

【0038】次に、本発明者らは、上述のような低抵抗の p 型層と電極とのコンタクト抵抗等を低減すべく鋭意検討した結果、以下のような知見を得た。

【0039】すなわち、GaNは、従来、サファイヤ基板の上に形成されており、サファイヤ基板は絶縁性であるため、サファイヤ基板の上に n 型GaN層、 p 型GaN層の順に成長させ、一般的には比較的抵抗の低い n 型GaN層に露出面を形成し、 n 型GaN層上及び p 型GaN層上に電極を形成していた。しかし、前述のように、低抵抗の p 型GaN層を最上部に形成することが困難であることを考慮すると、サファイヤ基板の上に p 型GaN層、 n 型GaN層の順に成長させ、 p 型GaN層に露出面を形成し、 p 型GaN層上及び n 型GaN層上に電極を形成することが考えられる。しかるに、 p 型GaN層は n 型GaN層よりはるかに抵抗が高いため、電流が p 型GaN層を膜面内方向に流れるこのような構造では、電流が p 型GaN層を流れる経路が長く、素子のシリーズ抵抗が高くなり、高性能の素子を得ることが出来ない。また、いずれも構造においても p 型GaNは、電極とのコンタクト抵抗が高く、この点でも難点がある。

【0040】これに対し、本発明では、サファイヤ基板の代わりに p 型導電性基板を用い、この p 型導電性基板上に p 型GaN層、 n 型GaN層の順に成長させた素子構造としたことにより、上述の問題をすべて解決することが出来る。すなわち、この素子構造によれば、 n 型層をキャップ層として有する p 型層が比較的低抵抗であるうえ、単に p 型導電性基板の裏面上及び n 型GaN層上に電極を形成するだけで、 p 型層と電極とのコンタクト抵抗の問題が p 型導電性基板の介在によって解決され、かつ p 型層で電流が膜厚方向に沿って流れるため、その経路が短く、素子のシリーズ抵抗も抑えられ、ひいては高輝度短波長発光素子の実現が可能となる。

【0041】

【実施例】以下、本発明の種々の実施例について図面を参照して説明する。

【0042】図4は、本発明の一実施例に係る半導体レーザの概略構成図である。3C-SiC基板1上に、1μmの厚さのGaNバッファ層(アンドープ)2、1μmの厚さの p -GaN_{AlInN}からなるクラッド層3

9

(Mgドープ、 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ たとえば $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)、0.1 μmの厚さのアンドープGaAlInNからなる発光層4、及び1 μmの厚さのn-GaAlInNからなるクラッド層5(アンドープあるいはSiドープ、 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ たとえば $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)が順次形成されており、それによって半導体レーザが構成される。図中、参照符号6はSiO₂からなる電流阻止層、7、8は金属電極をそれぞれ示す。

【0043】この半導体レーザでは、最終のGaAlInNからなるクラッド層5をn型としているため、p-GaAlInNからなるクラッド層3への水素の取り込みを防止することができ、低抵抗のp-GaAlInNからなるクラッド層3の形成が可能である。その結果、高輝度短波長発光素子の実現が可能となる。

【0044】また、p型及びn型GaAlInNからなるクラッド層3、5を1 μmの厚さに形成しているため、発光層4に電流を効率良く注入することが可能となり、発光効率の向上を図ることが出来る。

【0045】次に、図4に示す半導体レーザを製造するために採用される結晶成長方法について説明する。図5は、図4に示す半導体レーザを製造するために使用した成長装置を示す概略構成図である。図5に示す成長装置において、反応管11内にはガス導入口12から原料混合ガスが導入される。そして、反応管11内のガスはガス排気口13から排気される。反応管11内には、カーボン製のサセプタ14が配置されており、試料基板15はこのサセプタ14上に載置される。また、サセプタ14は高周波コイル16により誘導加熱される。

【0046】まず、(111)面の出たSiC基板を試料基板15としてサセプタ14上に載置する。ガス導入管12から高純度水素を毎分1リットルの流量で導入し、反応管11内の大気を置換する。次いで、ガス排気口13をロータリーポンプに接続して、反応管11内を排気して減圧にし、内部の圧力を20-300 torrの範囲に設定する。

【0047】次いで、基板温度を450-900°Cに設定した後、N原料としてのNH₃ガスとともに、有機金属Al化合物、有機金属Ga化合物、及び有機金属In化合物を導入し、結晶成長を行なう。なお、有機金属Al化合物としては、例えばAl(CH₃)₃、またはAl(C₂H₅)₃、有機金属Ga化合物としては、例えばGa(CH₃)₃、またはGa(C₂H₅)₃、有機金属In化合物としては、例えばIn(CH₃)₃、又はIn(C₂H₅)₃、N原料としては、NH₃ガスの他に、例えばN₂H₄、CH₃N₃、(CH₃)₂NH₂、C₂H₅N₃を用いることが出来る。

【0048】このとき、ドーピングを行う場合にはドーピング用原料も同時に導入する。ドーピング用原料としては、n型用としてSiH₄のようなSi水素化物、S

10

i(CH₃)₃、このような有機金属Si化合物、H₂SeのようなSe水素化物、Se(CH₃)₂、このような有機金属Se化合物を用いることが出来る。また、p型用としてCp₂Mg(シクロヘンタジエニルマグネシウム)、MCp₂Mg(メチルシクロヘンタジエニルマグネシウム)、i-PrCp₂Mg(イソプロピルシクロヘンタジエニルマグネシウム)のような有機金属Mg化合物、Zn(CH₃)₂、このような有機金属Zn化合物等を使用することが出来る。

【0049】具体的には、図4に示す半導体レーザの製造には、原料としてNH₃を $1 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$ 、Ga(C₂H₅)₃を $1 \times 10^{-5} \text{ mol/min}$ 、In(CH₃)₃を $1 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$ 、Al(CH₃)₃を $1 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$ の流量で導入して成長を行った。基板温度は700°C、圧力は75 torr、原料ガスの総流量は1リットル/minとした。ドーパントとしては、n型ドーパントにSi、p型ドーパントにMgを用いた。Siはシラン(SiH₄)を、Mgはシクロヘンタジエニルマグネシウム(Cp₂Mg)をそれぞれ原料ガスに混入することによりドーブした。

【0050】このようにして得られた半導体レーザウェハをへき開して共振器長300 μmのレーザ素子を構成したところ、液体窒素温度でパルス幅100 μsecのパルス動作で青色光レーザ発振が確認された。

【0051】本実施例においては、バッファ層としてGaNを用いたが、p型GaAlN、又はp型GaAlInNを成長させてもよい。

【0052】図6は本発明の他の実施例に係るLEDの概略構成図である。3C-SiC基板21上にp-GaNバッファ層(10 μm)22、p-GaInAlN層(2 μm)23、n-GaInAlN(2 μm)層24が順次形成されている。図中、参照符号25、26はいずれも金属電極を示す。

【0053】図6に示すLEDは、図5に示す成長装置を用いて、図4に示す半導体レーザ装置を製造する場合と同様にして製造することが出来る。

【0054】図7は、この実施例によるLEDチップ31を、レンズを兼ねた樹脂ケース32に埋め込んだ状態を示す。参照符号33は内部リード、34は外部リードをそれぞれ示す。図5に示す樹脂ケースに埋め込まれたLEDについて、約5 mcdの青色発光が確認された。

【0055】図8は、本発明の他の実施例に係る半導体レーザの概略構成図である。3C-SiC基板41上にGaNバッファ層(アンドープ)42が1 μmの厚さに形成され、その上にn-GaAlInNからなるクラッド層43(アンドープあるいはSiドープ、 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、例えば $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)が1 μmの厚さに形成され、その上にアンドープGaAlInNからなる発光層44が0.1 μmの厚さに形成され、更

にその上にp-GaAlInNからなるクラッド層45 (Mgドープ、 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 例えれば $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) が $1 \mu\text{m}$ の厚さに形成されている。図中、参照符号46は、SiO₂からなる電流阻止層、47, 48は金属電極をそれぞれ示す。

【0056】この半導体レーザでは、GaNバッファ層を介して、クラッド層であるp型及びn型GaAlInN層を $1 \mu\text{m}$ の厚さに形成することが出来るので、発光層に電流を効率良く注入することが可能となり、発光効率の向上を図ることが出来る。なお、この半導体レーザでは、p-GaAlInN層の上にn型GaAlInN層を形成し、冷却後、このn型層を除去することにより、p-GaAlInN層への水素の取り込みを防止することができ、低抵抗のp-GaAlInN層の形成が可能である。その結果、高輝度短波長半導体レーザの実現が可能となる。

【0057】図9は、本発明の更に他の実施例に係る半導体レーザの概略構成図である。(111)面の出た3C-SiC基板51上にGaNバッファ層52(アンドープ)が $1 \mu\text{m}$ の厚さに形成され、その上にp-GaAlInNからなるクラッド層53(Mgドープ、 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 例えれば $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) が $1 \mu\text{m}$ の厚さに形成され、その上にアンドープGaAlInNからなる発光層54が $0.1 \mu\text{m}$ の厚さに形成され、その上にn-GaAlInNからなるクラッド層55(アンドープあるいはSiドープ、 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 例えれば $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) が $1 \mu\text{m}$ の厚さに形成され、その上にp-GaAlInNからなる電流阻止層56、n-GaAlInNからなるキャップ層57がそれぞれ形成されている。参照符号58, 59は金属電極を示す。

【0058】この実施例に係る半導体レーザでは、3C-SiC基板の(111)面上にGaNバッファ層を形成しているため、低転位で高品質のGaNを成長させることができ。また、クラッド層であるp型及びn型GaAlInN層を $1 \mu\text{m}$ の厚さに形成したため、発光層に電流を効率良く注入することが可能となり、発光効率の向上を図ることが出来る。

【0059】この実施例に係る半導体レーザを図5に示す成長装置を用いて成長させる場合について、以下に説明する。

【0060】まず、(111)面の出た3C-SiC基板をサセブタ14上に載置する。ガス導入管12から高純度水素を毎分11導入し、反応管11内の大気を置換する。次いで、ガス排気口13をロータリーポンプに接続し、反応管11内を減圧し、内部の圧力を20-300 torrの範囲に設定する。

【0061】次いで基板温度を450-900°Cに低下させた後、H₂ガスをNH₃ガス、N₂H₄ガスあるいはNを含む有機化合物たとえば(CH₃)₂NH₂H₂に

10

切り替えると共に、有機Ga化合物たとえばGa(CH₃)₃あるいはGa(C₂H₅)₃を導入して成長を行う。同時に有機Al化合物たとえばAl(CH₃)₃あるいはAl(C₂H₅)₃、有機In化合物たとえばIn(CH₃)₃あるいはIn(C₂H₅)₃を導入してAl, Inの添加を行う。

20

【0062】ドーピングを行う場合にはドーピング用原料も同時に導入する。ドーピング用原料としてはn型用としてSi水素化物たとえばSiH₃あるいは有機Mg化合物たとえばSi(CH₃)₄、p型用として有機Mg化合物たとえば(C₂H₅)₂Mg、(C₂H₅)₃Mgあるいは有機Zn化合物たとえばZn(CH₃)₂等を使用する。

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

13

m^{-3}) が $1 \mu m$ の厚さに形成され、その上にアンドープ GaA₁InN からなる発光層 7 4 が $0.1 \mu m$ の厚さに形成され、更にその上に n-GaA₁InN からなるクラッド層 7 5 (アンドープあるいは Si ドープ、 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{19} cm^{-3}$ たとえば $1 \times 10^{17} cm^{-3}$) が $1 \mu m$ の厚さに形成されている。図中参照符号 7 6, 7 7 は金属電極を示す。

【0068】この半導体レーザでは、最終の GaA₁InN 層を n 型としているため、p-GaA₁InN 層への水素の取り込みを防止することができ、低抵抗の p-GaA₁InN 層の形成が可能である。その結果、高輝度短波長半導体レーザの実現が可能となる。

【0069】また、GaN バッファ層を介して、クラッド層である p 型及び n 型 GaA₁InN 層を $1 \mu m$ の厚さに形成することが出来るので、発光層に電流を効率良く注入することが可能となり、発光効率の向上を図ることが出来る。

【0070】図 12 は本発明の他の実施例に係る半導体レーザの概略構成図である。(111) 面の Si 面の出た 3C-SiC 基板 8 1 上に、 $1 \mu m$ の厚さの n-GaA₁InN バッファ層 8 2、 $1.5 \mu m$ の厚さの n-GaA₁InN からなるクラッド層 8 3、 $0.1 \mu m$ の厚さのアンドープ GaA₁InN からなる発光層 8 4、

$1.5 \mu m$ の厚さの p-GaA₁InN からなるクラッド層 8 5 が形成され、その上に n-GaA₁InN からなる電流阻止層 8 6、p-GaA₁InN からなるコンタクト層 8 7 が形成されている。図中、参照符号 8 8, 8 9 はいずれも金属電極を示す。

【0071】この実施例に係る半導体レーザでは、3C-SiC 基板の(111)面に n-GaA₁InN バッファ層が形成しているため、低転位で高品質の GaA₁InN バッファ層を成長させることができ。また、クラッド層である p 型及び n 型 GaA₁InN 層を $1.5 \mu m$ の厚さに形成したため、発光層に電流を効率良く注入することが可能となり、発光効率の向上を図ることが出来る。現に得られたウエハを X 線回折により評価したところ、結晶欠陥が飛躍的に減少していることが確認され、高輝度短波長発光素子の実現が期待できることがわかった。

【0072】図 13 は本発明の他の実施例に係る半導体レーザの概略構成図である。本実施例においては、エピタキシャル成長層の極性を揃えるため、Si 面が成長面に出た 6H-SiC 基板を用いた。6H-SiC 基板 9 1 上に、 $1 \mu m$ の厚さの GaN バッファ層 (アンドープ) 9 2 が形成され、その上に $1 \mu m$ の厚さの n-GaA₁InN からなるクラッド層 9 3 (Si ドープ) が形成され、その上に $0.1 \mu m$ の厚さのアンドープ GaA₁InN からなる発光層 9 4 が形成され、更にその上に $1 \mu m$ の厚さの p-GaA₁InN からなるクラッド層 9 5 (Mg ドープ) が形成されている。図中、参照符号

10

9 6 は、n-GaA₁InN からなる電流阻止層、9 7, 9 8 は金属電極をそれぞれ示す。

【0073】この半導体レーザでは、p-クラッド層 9 5 の上に n-電流阻止層 9 6 が形成され、p-クラッド層 9 5 への水素の取り込みを防止している。

【0074】図 14 は、本発明の他の実施例に係る半導体レーザの概略構成図である。Si 面が出た 6H-SiC 基板 10 1 上に GaN バッファ層 (アンドープ) 10 2 が $1 \mu m$ の厚さに形成され、その上に n-GaA₁InN からなるクラッド層 10 3 (アンドープあるいは Si ドープ、 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{19} cm^{-3}$ たとえば $1 \times 10^{17} cm^{-3}$) が $1 \mu m$ の厚さに形成され、その上にアンドープ GaA₁InN からなる発光層 10 4 が $0.1 \mu m$ の厚さに形成され、その上に p-GaA₁InN からなるクラッド層 10 5 (Mg ドープ、 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{19} cm^{-3}$ たとえば $1 \times 10^{17} cm^{-3}$) が $1 \mu m$ の厚さに形成されている。図中、参照符号 10 6, 10 7 は金属電極を示す。

【0075】この実施例に係る半導体レーザでは、クラッド層である p 型及び n 型 GaA₁InN 層を $1 \mu m$ の厚さに形成したため、発光層に電流を効率良く注入することが可能となり、発光効率の向上を図ることが出来る。

【0076】また、前記実施例では、6H-SiC 基板を用いてエピタキシャル層の極性の制御を行なったが、サファイア基板等の別の基板を用いてもよく、その例を図 15, 16, 17 に示す。なお、これらの実施例においては、いずれも結晶の極性を RBS で確認した。

【0077】図 15 は、サファイア基板を用いた実施例に係る半導体レーザの概略構成図である。サファイア基板 11 1 上に、AlN バッファ層 11 2 を $650^{\circ}C$ の成長温度で形成し、その上に p-GaA₁InN からなるコンタクト層 11 3、p-InGaA₁InN からなるクラッド層 11 4、GaA₁InN からなる発光層 11 5、n-GaA₁InN からなるクラッド層 11 6 が順次形成されており、半導体レーザが構成される。図中、参照符号 11 7 は、SiO₂ からなる電流阻止層、11 8, 11 9 は金属電極をそれぞれ示す。

【0078】この半導体レーザでは、p-クラッド層 11 4 の上方に n-クラッド層 11 6 が形成され、p-クラッド層 11 4 への水素の取り込みを防止している。

【0079】図 16 は、サファイア基板を用いた他の実施例に係る半導体レーザの概略構成図である。サファイア基板 12 1 上に、AlN バッファ層 12 2 が $650^{\circ}C$ の成長温度で形成され、その上に p-InGaA₁N からなるコンタクト層 12 3、p-InGaA₁N からなるクラッド層 12 4、InGaA₁N からなる発光層 12 5、n-InGaA₁N からなるクラッド層 12 6 が順次形成されており、半導体レーザが構成される。図中、参照符号 12 7, 12 8 は金属電極をそれぞれ示す。

50 中、参照符号 12 7, 12 8 は金属電極をそれぞれ示す。

す。

【0080】この半導体レーザでは、 $p - InGaAlN$ 層124の上方に $n - InGaAlN$ 層126層が形成され、 $p - InGaAlN$ 層124への水素の取り込みを防止している。

【0081】図17は、サファイア基板を用いた更に他の実施例に係る半導体レーザの概略構成図である。サファイア基板131上に、 $n - GaAlInN$ バッファ層132を形成し、その上に $n - GaAlInN$ からなるクラッド層133、アンドープ $GaAlInN$ からなる発光層134、 $p - GaAlInN$ からなるクラッド層135が順次形成され、その上に $n - GaAlInN$ からなる電流素子層136、 $p - GaAlInN$ からなるコンタクト層137が形成され、半導体レーザが構成される。図中、参照符号138、139は金属電極をそれぞれ示す。

【0082】この半導体レーザは、図5に示す装置を用いて、図4に示す実施例と同様にして製造した。得られた半導体レーザをX線回折により評価したところ、結晶欠陥が飛躍的に減少していることが確認され、高輝度短波長発光素子の実現が期待出来ることがわかった。

【0083】図18は、本発明の他の実施例に係る半導体レーザの概略構成図である。 $p - SiC$ 基板151上に、 $p - GaAlInN$ バッファ層152が形成され、その上に $p - GaAlInN$ クラッド層153が形成され、その上にアンドープ $GaAlInN$ 発光層154が形成され、更にその上に、 $1 \mu m$ の厚さの $n - GaAlInN$ クラッド層155が形成されている。図中、参照符号156は、 SiO_2 からなる電流阻止層、157、158は金属電極をそれぞれ示す。

【0084】この半導体レーザでは、基板として $p - SiC$ 基板を用い、 p 型電極を p 型導電性基板を介して接続しているため、コンタクト抵抗及びシリーズ抵抗を大幅に減少させることができ、高輝度短波長発光素子の実現が期待出来る。

【0085】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によると、 $GaAlInN$ 層を立方晶 SiC 基板の(111)面に成長することにより、基板と成長層の熱膨張係数の違いに起因して発生する転位や歪が飛躍的に減少し、低欠陥の $GaAlInN$ 層の成長が可能となり、半導体素子の高性能化を図ることが出来、例えば、高輝度短波長発光素子の実現が可能となる。

【0086】また、基板上に形成される層の極性を制御し、V型元素が主体となるB面、すなわちN面が基板と対向するように選択的に結晶成長させてるので、転位や歪みが飛躍的に減少し、低欠陥の $Ga_x Al_{1-x} In_N$ 結晶の成長が可能となる。その結果、例えば、キャリアの閉じ込めに十分なほどに厚いクラッド層を成長することが可能となるので、 $p-n$ 接合を有する半導体

素子の高性能化を図ることが出来、高輝度短波長半導体発光素子の実現が可能となる。

【0087】更に、 p 型層を成長した後に n 型層を成長してキャップし、冷却過程で p 型層が水素にさらされないようにして p 型層への水素の取り込まれを抑制することにより、 p 型ドーパントの活性化率を上げ、低抵抗の p 型層の作成が可能となる。しかも、基板として p 型導電性基板を用いることにより、コンタクト抵抗及びシリーズ抵抗を大幅に減少させることができ、それによって高輝度短波長半導体発光素子の実現が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 GaN と $3C-SiC$ の温度に対する格子定数の変化を示す特性図。

【図2】 SiC 基板表面の Si 面と C 面とをそれぞれを示す模式図

【図3】 サファイア基板上に結晶成長した面方位の異なる GaN 層をそれぞれ示す模式図。

【図4】 本発明の一実施例に係る半導体レーザの概略を示す断面図。

【図5】 図4に示す半導体レーザを製造するために使用した成長装置の構成を概略的に示す図。

【図6】 本発明の他の実施例に係るLEDの構成を概略的に示す断面図。

【図7】 LEDチップを樹脂ケースに埋め込んだ状態を示す断面図。

【図8】 本発明の他の実施例に係る半導体レーザの構成を概略的に示す断面図。

【図9】 本発明の更に他の実施例に係る半導体レーザの構成を概略的に示す断面図。

【図10】 本発明の他の実施例に係る半導体レーザの構成を概略的に示す断面図。

【図11】 本発明の他の実施例に係る半導体レーザの構成を概略的に示す断面図。

【図12】 本発明の他の実施例に係る半導体レーザの構成を概略的に示す断面図。

【図13】 本発明の他の実施例に係る半導体レーザの構成を概略的に示す断面図。

【図14】 本発明の他の実施例に係る半導体レーザの構成を概略的に示す断面図。

【図15】 本発明の他の実施例に係る半導体レーザの構成を概略的に示す断面図。

【図16】 本発明の他の実施例に係る半導体レーザの構成を概略的に示す断面図。

【図17】 本発明の他の実施例に係る半導体レーザの構成を概略的に示す断面図。

【図18】 本発明の他の実施例に係る半導体レーザの構成を概略的に示す断面図。

【符号の説明】

1… $3C-SiC$ 基板

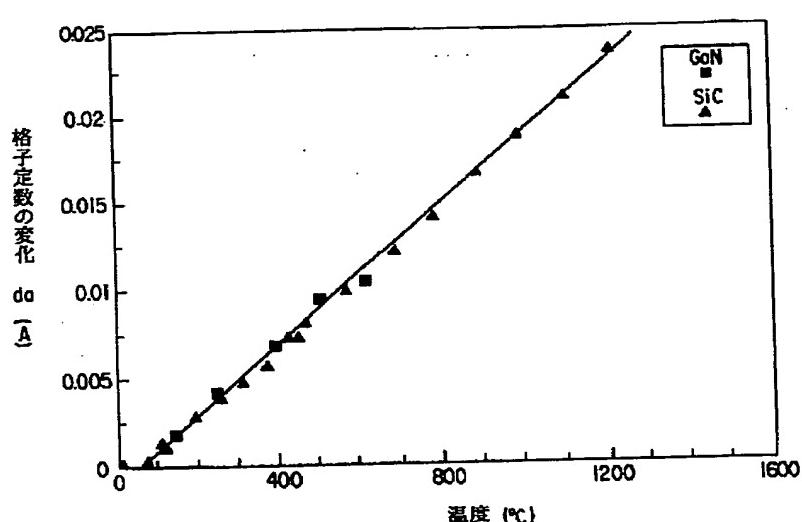
2… GaN バッファ層

50

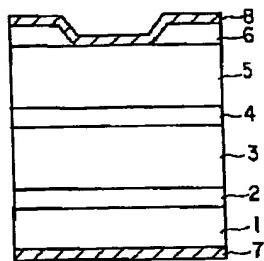
3 … クラッド層
4 … 発光層
5 … クラッド層

* 6 … 電流阻止層
7, 8 … 金属電極
*

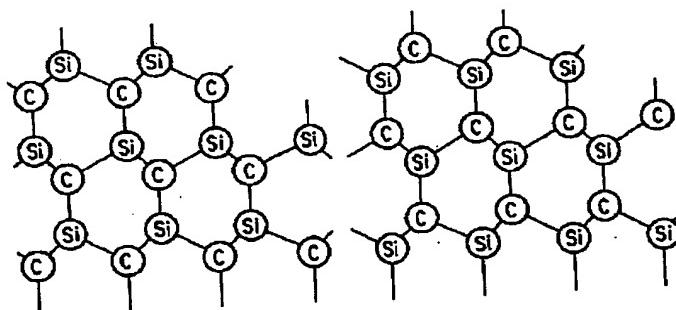
【図1】



【図4】



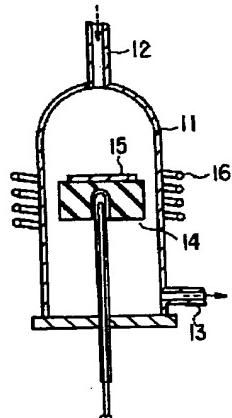
【図2】



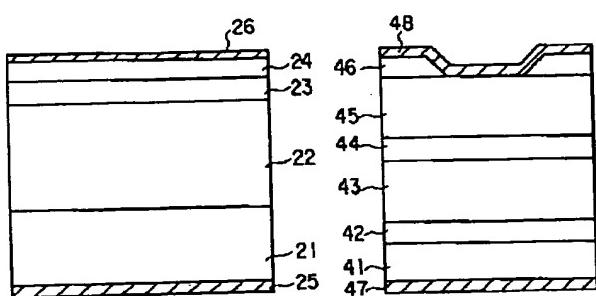
(a)

(b)

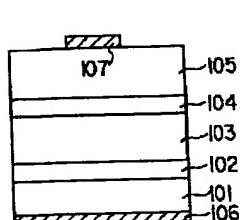
【図5】



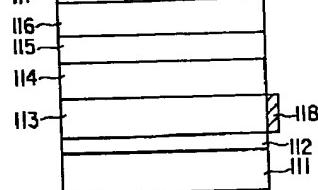
【図6】



【図8】

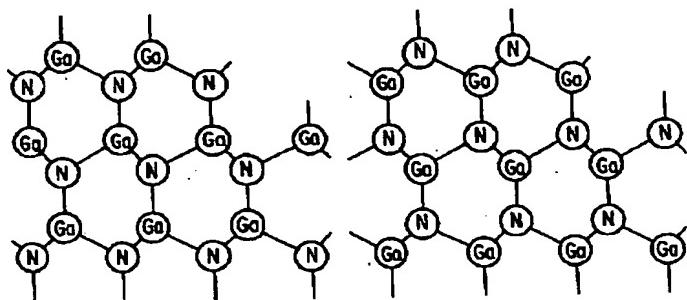


【図14】



【図15】

【図3】



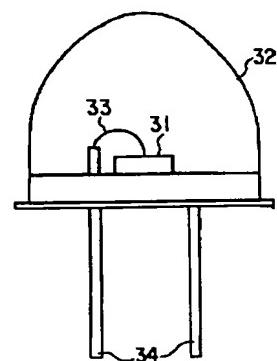
(バッファー層上)

(a)

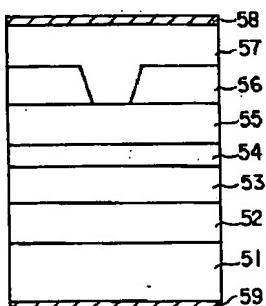
(バッファー層なし)

(b)

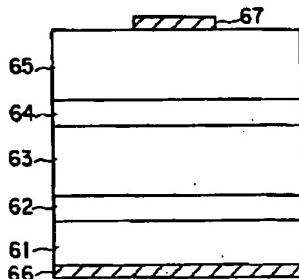
【図7】



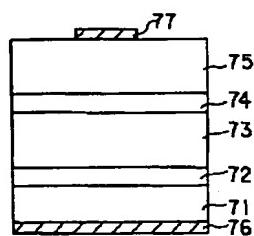
【図9】



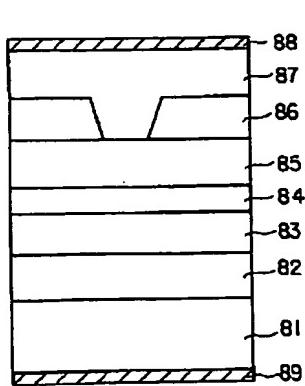
【図10】



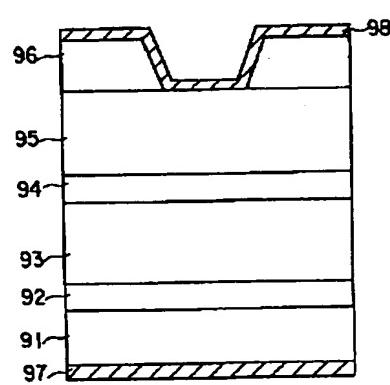
【図11】



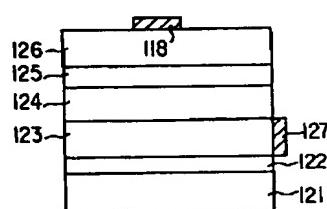
【図12】



【図13】



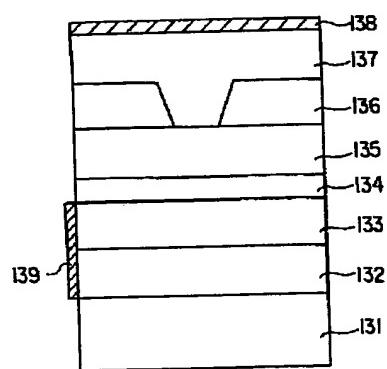
【図16】



(12)

特開平6-326416

【図17】



【図18】

